

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003100

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.CI.

C08L 27/12  
C08K 3/22  
C08K 5/04  
C08K 5/17  
C08K 5/49

(21)Application number : 05-169537

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1993

(72)Inventor : KANEKO TAKEO  
SUGITANI KAZUTOSHI  
SAITO MASAYUKI

## (54) PRODUCTION OF BOTH FLUORORUBBER COMPOSITION AND CURED MOLDED PRODUCT THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluororubber composition causing no malmolding thereof in its molding through polyol curing in a mold, also good in mechanical properties by incorporating a polyol curing composition for fluororubber with, as curing promoter, an organic quaternary phosphonium salt plus a specific compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of a fluororubber produced by copolymerization between (1) vinylidene fluoride and (2) hexafluoropropylene, or between the components 1 and 2 and (3) tetrafluoroethylene, (B) 0.05–2 pts.wt. of an organic quaternary phosphonium salt (e.g. triphenylbenzylphosphonium chloride), (C) 0.05–2 pts.wt. of an organic quaternary ammonium hydrogensulfate (e.g. tetrabutylammonium hydrogensulfate) and/or a salt derived from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]–7–undecene, (D) 0.1–10 pts.wt. of a polyhydroxy compound (pref. bisphenol AF) and (E) 0.5–30 pts.wt. of a metal oxide and/or metal hydroxide (e.g. magnesium oxide).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3100

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 27/12	K J M			
C 08 K 3/22	K J G			
5/04	K J J			
5/17	K J K			
5/49				

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号	特願平5-169537	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)6月16日	(72)発明者	金子 武夫 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	杉谷 和俊 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	斎藤 正幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物およびその加硫成形品の製造法

(57)【要約】

【構成】 (A) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム等、(B) 有機4級ホスホニウム塩、(C) 有機4級アミノニウム硫酸水素塩および/または1,8-ジアゼビンクロ(5,4,0)-7-ウレデゼルカイ誘導される塩、(D) ポリヒドロキシ化合物(E) 金属酸化物および/または金属水酸化物からなるフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明は、フッ素ゴムを全型を用いてポリオール加硫により成形される際に成形不良のない良好な成形品が得られることから、工芸的価値が極めて高く、また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、自動車や航空機等の輸送機関のO-リング、オイルシール、ガムケット、シール材、ホース、チューブ、ダイヤゴム等に、また、化学プラントや食品プラント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フタ化ビニリデンおよびヘキサフルオロ「ロビレ」を共重合して得られるアーボゴム、またはフタ化ビニリデン、ヘキサフルオロ「ロビレ」およびヘキサフルオロ「ロビレ」を共重合して得られるアーボゴム100重量部。

(B) 有機4級ホウ素ニウム塩 0.005～2重量部、(C) 有機4級アモニウム硫酸水素塩、または(または)1.8-アザビシングクロ [5-4-0]-7-ウレアセト酸セト酸誘導される塩が好適であるなどと/or種の0.05～2重量部。

(D) フタ化ビニリデン化合物 0.1～1.0重量部、(E) 金属酸化物およびまたは金属半酸化物もししくはそれらの混合物 0.5～3.0重量部、からなる金型を用いて成形する際に成形不良のないアーボゴム組成物。

【請求項2】 (A) ゴムを用いたり加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形または下記の成形を行つ際に請求項1記載のアーボゴム組成物を用いるアーボゴム加硫成形品の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0.0.0.1】

【産業上の利用分野】 本発明はアーボゴム組成物に関する、さらに行詳しく述べた加硫性の改善された新規なアーボゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法に関するものである。

## 【0.0.0.2】

【従来の技術】 アーボゴムは優れた耐熱性、耐油性、耐候性等を有するところから、自動車部品等を中心とする工業分野で広く用いられている。しかししながら、金型を用いて成形する際に加硫により成形する際に加硫促進剤として有機4級ホウ素ニウム塩を用いると、成形品の内部や外部分等に加硫不足や発泡等が生じ、成形不良を起こすことがある。また、加硫促進剤として有機4級アモニウム塩を用いた場合には、成形不良は起こさないが、硬さやモリエヌスが高くなり、伸びが低下するという問題がある。

## 【0.0.0.3】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、金型を用いて成形する際に加硫により成形する際に、成形不良がなく、機械的特性の良好なアーボゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法を提供することにある。

## 【0.0.0.4】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記の問題点を解決するために銳意検討を重ねた結果、加硫促進剤として有機4級ホウ素ニウム塩、および有機4級アモニウム硫酸水素塩または1.8-アザビシングクロ

[5-4-0]-7-ウレアセト酸セト酸誘導される塩と併用することで有効であることを見いだし、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0.0.0.5】 すなわち、本発明は、(A) フタ化ビニリ

デンおよびヘキサフルオロ「ロビレ」を共重合して得られるアーボゴム、またはフタ化ビニリデン、ヘキサフルオロ「ロビレ」を共重合して得られるアーボゴム、100重量部、(B) 有機4級ホウ素ニウム塩 0.005～2重量部、(C) 有機4級アモニウム硫酸水素塩または1.8-アザビシングクロ [5-4-0]-7-ウレアセト酸セト酸誘導される塩 0.05～2重量部、(D) 1.8-アザビシングクロ [5-4-0]-7-ウレアセト酸セト酸誘導される塩が好適であるなどと/or種の0.05～2重量部。

(E) 金属酸化物およびまたは金属半酸化物を用いたり加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形または下記の成形を行つ際に請求項1記載のアーボゴム組成物を用いるアーボゴム加硫成形品の製造方法を提供する。

【0.0.0.6】 本発明において(A) 成分として用いられるアーボゴムは、フタ化ビニリデンおよびヘキサフルオロ「ロビレ」を重量比4.0～6.0～8.0、10%の割合で共重合して得られるアーボゴム。または前記割合のフタ化ビニリデンおよびヘキサフルオロ「ロビレ」に、さらにアーボゴムを用いて成形する際にアーボゴム組成物を用いるアーボゴム加硫成形品の製造方法を提供する。

【0.0.0.7】 また、これよりアーボゴムの分子量や分子量分布は特に制限されることはなく、用途や成形条件等に応じ、適宜選定される。これよりアーボゴムの製造には、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の従来公知の重合方法が好ましく採用される。

【0.0.0.8】 本発明において(B) 成分として用いられる有機4級ホウ素ニウム塩は、アーボゴムのオルガニカル加硫において、従来公知の加硫促進剤はすべて使用可能である。

【0.0.0.9】 (B) 成分の具体例としては、(1) フタ化ビニリデン、ヘキサフルオロ「ロビレ」を主成分とするアーボゴムが好適である。(2) ヘキサフルオロ「ロビレ」を主成分とするアーボゴムが好適である。(3) フタ化ビニリデン、ヘキサフルオロ「ロビレ」を主成分とするアーボゴムが好適である。(4) ヘキサフルオロ「ロビレ」を主成分とするアーボゴムが好適である。(5) ヘキサフルオロ「ロビレ」を主成分とするアーボゴムが好適である。

【0.0.1.0】 (A) 成分1.0重量部に対する(B) 成分の使用量は0.005～2重量部、好ましくは0.1～1重量部、特に好ましくは0.1～0.6重量部の範囲である。

【0.0.1.1】 本発明に用いられる(C) 成分の有機4級アモニウム硫酸水素塩、または1.8-アザビシングクロ [5-4-0]-7-ウレアセト酸セト酸誘導される塩は、加硫促進剤であるとともに(B) 成分と併用するこ

とにより、ワニ素ゴムを金型を用いてボリオール加硫により成形する際に機械的特性を低下させることなく成形品のウエット部分等の成形不良を防止することが可能となる。

【0012】(C) 成分の具体例としては、硫酸水素アンモニウム、ウレthane、硫酸水素ナトリウム、チルコロソルブ、ウム、硫酸水素カリウム、チルコロソルブ、セラウム、硫酸水素1.8-アミノビニル [5-4-0] -7-ウム、チルコロソルブナトリウムまたはチルコロソルブ、8-アミノビニル-1,8-アミノビニル [5-4-0]-7-ウム、チルコロソルブナトリウムまたはチルコロソルブ、8-アミノビニル-1,8-アミノビニル [5-4-0]-7-ウム、チルコロソルブナトリウムまたはチルコロソルブ、1,8-アミノビニル [5-4-0]-7-ウム、セラウム、酸塩等が挙げられる。

【0013】これらの化合物は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。(A) 成分1.00重量部に対する(C) 成分の使用量は0.05～2重量部、好ましくは0.1～1重量部、特に好ましくは0.1～0.5重量部の範囲である。また、(B) 成分および(C) 成分は、ワニ素ゴムの成型時に加硫され、従来公知の他の加硫促進剤と併用してもよい。

【0014】本発明に用いられる(D) 成分のシリカウレthane化合物は、ワニ素ゴムの加硫剤となるものであり、従来公知の化合物はすべて使用可能である。(D) 成分としては、ビスフェノールAF、ビスフェノールA、ジイソプロピノル、カーボン、含フッ素脂肪族ポリヒドロキシ化合物等が挙げられ、ビスフェノールAFが特に好ましく用いられる。(A) 成分1.00重量部に対する(D) 成分の使用量は0.1～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部の範囲である。

【0015】本発明に用いられる(E) 成分の金属酸化物または金属水酸化物もしくはそれらの混合物はワニ素ゴムの加硫時に授酸剤として用いられるもので、シリカウレthane加硫において従来公知の化合物はすべて使用可能である。(E) 成分の具体例としては酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鋅、氷酸化カルシウム、氷酸化マグネシウム等が挙げられる。(A) 成分1.00重量部に対する(E) 成分の使用量は0.5～3.0重量部、好ましくは1～2.5重量部の範囲である。

【0016】本発明のワニ素ゴム組成物においては、必要に応じて他の成分、例えばカーボン、カーボン油、カーボンケイ素、ウレthane、炭酸カルシウム、氷酸化カルシウム、硫酸ナトリウム等の充填剤や補強剤、加工助剤、内部離型剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤等を配合すること也可能である。また、天然ゴムや他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等と一緒に配合することも可能である。

【0017】本発明のワニ素ゴム組成物は、前述の各成分をローラーエニグマ等の通常のゴムの混練装置により

均一に混合することにより得られる。こうして得られたワニ素ゴム組成物は、例えば押出し成形、射出成形やトランクル成型等の金型を用いて成形する際に、通常の成形とまったく同様にして成形することが可能であり、主な在金型内の成形品のウエット部分等の加硫不足や発泡等の成形不良の発生が抑制され、良好な成形品が得られる。

【0018】また、本発明のワニ素ゴム組成物は、例えば押し出し成形、カレンダー成形、溶剤に浴かしてからローラーエニグマ等の成形等の通常のゴムの成形方法により加硫、成形することも可能である。加硫条件は、成形しまさむるものの形状や条件により適宜決められるものであるが、おおよそ、100℃～400℃で数秒～24時間の範囲である。また、得られた加硫物の特性を安定化させるために2次加硫を行ってよい。その場合の条件としては、おおよそ、150℃～300℃で30分～48時間程度である。

#### 【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部とは重量部を示す。

#### 【0020】実施例1

乳化重合法により、ワニ化ビニルゲン、キサフルオロプロピレン=60.40(重量比)、固有粘度[η]=0.55のワニ素ゴムを得た。このワニ素ゴム1.00部に対してMTカーボン3.0部、ビスフェノールA-E1.5部、トリエチルベンゼンナトリウム、クロロブイオウ2部、硫酸水素ナトリウムアンモニウム0.2部、キヨーワヤク1.50(協和化学工業製、酸化マグネシウム)3部、およびカハビート(新江化学製、氷酸化カルシウム)6部をローラーにより均一に混合してワニ素ゴム組成物を得た。

【0021】得られたワニ素ゴム組成物を厚さ5mmに伸ばすと、幅2cm、長さ18cmに裁断してプレートを作成した。次に、得られたプレートを3個を内径3.8mm、大きさ2mmのO-リング9個取りの金型に横3列にO-リングのキャビティに仕込み、170度で20分でプレート加硫した。同様にして、O-リングを取りの個加硫成形した。

【0022】これらのO-リングはいずれも加硫不足や発泡がない良好な成形品であった。また、ここで得られたワニ素ゴム組成物を170度で20分でプレート加硫し、さらに230度で24時間で2次加硫し、厚さ2mmの加硫ゴムのプレートを得た。これを、JIS-K6301に従い、物性を測定したところ、硬さ73、100kgf伸び率7.5kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ3kg/cm<sup>2</sup>伸び率0.6%だった。

#### 【0023】比較例1

実施例1の硫酸水素ナトリウムアンモニウムを用いず、トリエチルベンゼンナトリウムナトリウムを0.4部用いること以外は実施例1とまったく同様にし

てOーリングを90個加硫成形したところ、90個すべてにおいてウェーブ部分が加硫不足により成形不良をおこした。

#### 【0024】比較例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりにセトライチルアンモニウムプロマイドを用いること以外は実施例1とまったく同様にしてOーリングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ7.9、100%モジュラン7.0 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ153 kg/cm<sup>2</sup>、伸び14.0%だった。

#### 【0025】実施例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに8-ペンジル-1,8-オクタゼビックロ[5,4,0]-7-ウンデセンのペトルエン/クルホン酸塩を用いること以外は実施例1とまったく同様にしてOーリングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ7.5、100%モジュラン7.8 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ171 kg/cm<sup>2</sup>、伸び2.0%だった。

0%だった。

#### 【0026】実施例3

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに1,8-ジアゼビックロ[5,4,0]-7-ウンデセンのペトルエン/クルホン酸塩を用いること以外は実施例1とまったく同様にしてOーリングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ7.4、100%モジュラン7.3 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ160 kg/cm<sup>2</sup>、伸び2.0%だった。

#### 【0027】

**【発明の効果】**本発明のフッ素ゴム組成物は、従来のフッ素ゴム同様に優れた特性を有し、かつ金型を用いて加硫成形する際に成形不良を防止できることから工業的価値の極めて高いものである。また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、その優れた特性に基づき、自動車や航空機等の輸送機関のOーリング、オイル入り、カスケット、シール材、オーリス、チューブ、ダイヤフラム等に、また、化粧プリントや食品プリント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。